



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl. 5:
F 16 L 47/02

⑧⑦ EP 0 337 037 B1

⑩ **DE 38 74 123 T 2**

②① Deutsches Aktenzeichen:	38 74 123.7
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	88 400 865.7
⑧⑥ Europäischer Anmeldetag:	11. 4. 88
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	18. 10. 89
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	26. 8. 92
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	8. 4. 93

DE 38 74 123 T 2

⑦③ Patentinhaber:
Société Alphacan, La Celle Saint-Cloud, FR

⑦④ Vertreter:
Beetz, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.;
Siegfried, J., Dipl.-Ing.; Schmitt-Fumian, W., Prof.
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Mayr, C.,
Dipl.-Phys.Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

⑦② Erfinder:
Bourjot, Pierre, F-79670 Maden, FR; Garnaud,
Marie-Anne, F-92150 La Garenne Colombe, FR

⑤④ Polyolefinharzrohre für die Verwirklichung von Rohrleitungen, Muffe zu ihrem Zusammenfügen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 74 123 T 2

Die vorliegende Erfindung betrifft die Konzeptionierung und die Herstellung von Rohren aus Polyolefinharzen als Bestandteile von Rohrleitungen hoher Länge. Sie betrifft daneben die Verwendung dieser Rohre für die Herstellung solcher Rohrleitungen durch Zusammensetzen aufeinanderfolgender Rohre aneinander. Sie zielt insbesondere darauf ab, Rohre mit verbesserten Eigenschaften vorzuschlagen, die mit den gleichen Techniken und den gleichen Verfahren eingesetzt werden können, wie die, die zur Zeit gewöhnlich beim Verlegen bzw. beim Anbringen von Rohren aus Polyolefinharzen, insbesondere aus Harzen auf der Basis von Polyethylen angewandt werden.

Es ist insbesondere bekannt, Rohre dieser Art für das Verlegen von Rohrleitungen zu verwenden, die zur Verteilung von Fluiden wie Stadtgas innerhalb von Städten und zwischen Städten verwendet werden, und daß bei diesen Anwendungen gewöhnlich die Rohre mit Hilfe von ringförmigen Muffen zusammengefügt werden, die ebenfalls aus Polyolefinharzen bestehen, die die äußeren Enden zweier aneinandergefügter Rohre umschließen und die über ihren gesamten Umfang thermisch mit dem äußeren Ende der Rohre verschweißt sind, wobei die nötige Erwärmung mit Hilfe von während ihrer Herstellung in die Masse der Muffen eingebrachten elektrischen Widerständen erzeugt wird. Es ist verständlich, daß diese Technik des Zusammensetzens die Aufgabe einer langen Entwicklung war, daß sie ein von den Verlegern von Kanalisationen hart erworbenes Know-how beinhaltet und daß es wünschenswert ist, sie nicht zu modifizieren.

Es ist ebenfalls verständlich, daß diese Technik die Möglichkeit ausnutzt, die diese thermoplastischen

Materialien auf der Basis von Polyolefinharzen, insbesondere Polyethylen und den Copolymeren von Ethylen bieten, aneinandergeschweißt werden zu können, wenn sie durch Erwärmung erweicht sind. Diese Materialien besitzen allerdings eine gewisse Anzahl von Nachteilen, insbesondere eine Tendenz zum plastischen Fließen unter lang anhaltendem Druck oder bei erhöhter Temperatur, Risiken der Rißbildung unter mechanischer Beanspruchung, schlechte Beständigkeit gegen bestimmte chemische Stoffe und eine gewisse Empfindlichkeit gegen Abnutzung während der Verlegung im Graben. Für Rohrleitungen, die gegen den Druck der zu transportierenden Fluide wie auch gegen mechanische oder chemische Einflüsse, denen sie von innen oder von außen über die Verwendungsdauer von mehreren Jahrzehnten ausgesetzt sind, beständig sein müssen, erfordert dies die Verwendung von Rohren hoher Dicke oder, wie im Fall von DE-A-2 443 980, das Polyolefinrohr mindestens teilweise mit einer Verstärkungsschicht aus Vinylchloridharz zu umhüllen. In diesem Fall sind die Rohre über Muffen aus Vinylchloridharz miteinander verbunden. Der Preis dieser Rohre ist daher erhöht, und dies nicht nur durch die Menge an benötigtem Material, sondern auch aufgrund einer relativ geringen Produktionsgeschwindigkeit, die mit dem begrenzten Ausstoß der für die Herstellung dieser Rohre verwendeten Strangpressen verbunden ist. Darüberhinaus stellen natürlich das Gewicht und der Raumbedarf Nachteile für den Transport der Rohre und die Verlegung von Rohrleitungen dar.

Um diese Nachteile der bekannten Rohre zu vermeiden, wobei die Technik der Zusammensetzung berücksichtigt ist, schlägt die vorliegende Erfindung Rohre auf der Basis von

Polyolefinharz für die Herstellung von Rohrleitungen grosser Länge vor, die eine Wand enthalten, die aus mindestens zwei innig miteinander verbundenen Schichten besteht, und mindestens ein Innenteil bzw. eine Innenschicht aus einem ersten Material auf der Basis von vernetztem Polyolefin enthält, das vorzugsweise aus der Vernetzung in feuchter Atmosphäre einer Zusammensetzung auf der Basis eines Polyolefinharzes erhalten ist, das durch Reaktion mit einem mindestens eine hydrolysierbare Gruppe für Kondensationsreaktionen enthaltenden Monomer wie einer ungesättigten Alkoxysilangruppe gepfropft ist, und mindestens eine Oberflächenschicht aus einem zweiten Material, die im wesentlichen ein Polyolefinharz in thermoplastischer und wärmeverschweißbarer Form enthält.

In Abhängigkeit der Anwendungen, für die die erfindungsgemäßen Rohre meistens bestimmt sind, befindet sich die oben genannte Oberflächenschicht vorzugsweise am Äußeren der Rohre als Verkleidung der Innenschicht. Diese relative Anordnung ist jedoch bei der Durchführung der Erfindung nicht einschränkend. Die Oberflächenschicht kann im Gegenteil die äußere Oberfläche des Rohres nur teilweise bedecken, oder es kann in bestimmten Fällen eine thermoplastische, mit der inneren Oberfläche des Rohres verschweißbare Schicht vorgesehen sein, die zusätzlich oder die am Äußeren vorliegende Oberflächenschicht ersetzend vorliegt.

Es ist insbesondere vorteilhaft, in Kombination mit Rohren, deren Wand eine thermoplastische Oberflächenschicht um eine Innenschicht aus vernetztem Material herum aufweist, zum Zusammensetzen dieser Rohre Muffen zu verwenden, die aus einem analogen Material bestehen, die aber die thermoplastische Oberflächenschicht auf der Innen-

fläche in Bezug auf die Innenschicht aufweisen, um das Zusammensetzen durch Wärmeverschweißen dieser Innenschicht mit der am Äußeren der Rohre vorliegenden thermoplastischen Oberflächenschicht durchzuführen, wobei ihre äußeren Enden aneinandergesetzt sind.

Die Erfindung hat daher ebenfalls ringförmige Muffen zum Zusammensetzen der oben genannten Rohre zur Erzeugung von Kanalleitungen hoher Länge zur Aufgabe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie mindestens ein Innenteil bzw. eine Innenschicht aufweisen, das bzw. die aus einem dem dieser Rohre analogen Material besteht und eine diesen Rohren analoge Oberflächenschicht aufweist, die dazu geeignet sind, mit diesen über Mittel zum Verschweißen verschweißt zu werden, die das Verschweißen dieser Muffen, wie in Anspruch 7 definiert, zu gewährleisten erlauben.

Diese Mittel zum Verschweißen bestehen vorteilhaft aus einem in diesen Muffen enthaltenen elektrischen Widerstand zur Erwärmung.

Natürlich können diese Muffen von gerader oder von abgewinkelter Form sein oder mehrere Verzweigungen aufweisen, beispielsweise T- oder Y-Verzweigungen, um bei den Kanalleitungen alle Arten von Verzweigungen oder Richtungsänderung verwirklichen zu können.

Gemäß anderen Ausführungsarten können die erfindungsgemäßen Rohre vorgesehen sein, um ein direktes Zusammensetzen der Rohre untereinander an den Enden zweier aufeinanderfolgender, ineinandergesteckter Rohre zu erlauben. Es wird eine Technik zum Zusammensetzen verwendet, die bei der Verlegung von Rohrleitungen mit thermoplastischen Rohren in Siedlungen gewöhnlich angewandt wird und die im wesentlichen darin besteht, das äußere Ende eines Rohres

zur Bildung eines Trichters auszuweiten, in den das äußere Ende des mit diesem zu verbindenden Rohres eingeführt wird und zum Verschweißen die Einheit um den Trichter herum zu erwärmen. Die Verschweißung wird daher zwischen dem Äußeren eines Rohres und der inneren Oberfläche des anderen Rohres in Höhe des Trichters vorgenommen. Daher weisen die erfindungsgemäßen Rohre für diese Anwendung zwei thermoplastische Oberflächenschichten auf, auf der inneren Oberfläche bzw. auf der äußeren Oberfläche einer ringförmigen Innenschicht aus vernetztem Polyolefinharz.

Für das Zusammensetzen der Rohre untereinander mit der einen oder anderen erwähnten Technik weist die Verwendung eines vernetzten Polyolefinharzes für die Innenschicht der Rohre den zusätzlichen Vorteil auf, zu einem wärmevernetzbaaren Material zu führen. Diese Eigenschaft kann ausgenutzt werden, um die für ein wirksames Verschweißen günstigen Druckkräfte zu gewährleisten.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Rohre, wie auch eventuell bei der der Muffen zum Zusammensetzen kann vorteilhaft die innige Verbindung erhalten werden, die dazu führt, daß die Oberflächenschicht eng mit der Innenschicht verbunden ist, indem die Ausformung der Materialien, aus denen diese bestehen, durch Strangpressen oder durch Spritzen durchgeführt wird, bevor die Vernetzung der die Innenschicht bildenden Zusammensetzung eingeleitet wird.

So hat die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Rohren und/oder von Muffen zur Aufgabe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es die Herstellung einer Zusammensetzung auf der Basis von thermoplastischem Polyolefin zur Bildung der Oberflächenschicht und die Herstellung einer Zusammensetzung auf der Basis von Polyolefin und ungesättigtem Alkoxysilan für die Innenschicht umfaßt,

wobei die Ausformung dieser Zusammensetzungen durch Co-extrudierung, um ein röhrenförmiges Element zu erhalten, bei dem diese zwei coaxiale Schichten bilden, die die Wand dieses Elementes bilden, und die Einwirkung einer feuchten Atmosphäre auf dieses Element die Vernetzung der die Innenschicht bildenden Zusammensetzung hervorruft.

Es kann hier festgestellt werden, daß man, um die Pfropfung des Alkoxysilans und die zum vernetzten Harz der Innenschicht führende Vernetzung zu erhalten, in zwei Schritten oder in einem Einzelschritt vorgehen kann. Im ersten Fall enthält die beim Strangpressen verwendete Zusammensetzung das durch Öffnung seiner ungesättigten Bindung schon auf der Polyolefinkette gepfropfte Alkoxysilan, wobei eventuell herkömmliche Additive die Vernetzung nach dem Strangpressen begünstigen, während im zweiten Fall die chemische Reaktion der Pfropfung während des Strangpressens bei der Temperatur des Strangpressens und in Gegenwart von zu diesem Zweck in der Zusammensetzung enthaltenen herkömmlichen Initiatoren abläuft.

Es ist leicht verständlich, daß bei den Arbeitsgängen der Coextrusion wie bei der Ausbildung der Wände der röhrenförmigen Elemente die Anzahl der Schichten nicht notwendigerweise auf zwei begrenzt ist. Es kann im Gegenteil vorteilhaft sein, beispielsweise eine Zwischenschicht zwischen der Innenschicht und der Oberflächenschicht vorzusehen oder eine Serie von Zwischenschichten mit von einer Schicht zur anderen nach und nach variablen Zusammensetzungen vorzusehen. Bei einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung, wo das gleiche Polyolefinharz als Hauptbestandteil für die Innenschicht und die Oberflächenschicht verwendet wird, kann man insbesondere von einer

Schicht zur anderen nach und nach den Anteil an Alkoxy-silan, und daher den Vernetzungsgrad des Polyolefins variieren, wobei selbstverständlich ist, daß der Vernetzungsgrad an der Oberfläche des Rohres genügend gering sein muß, um die Verschweißung zu erlauben, und daß er in der die Innenschicht bildenden Schicht relativ hoch und ausreichend sein muß, um der Einheit die angestrebten Verbesserungen hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit und der Haltbarkeit über die Zeit zu verleihen.

Im allgemeinen wird von diesem Standpunkt aus davon ausgegangen, daß der Vernetzungsgrad im Material der Innenschicht, vorzugsweise über 30 % und insbesondere zwischen 50 und 70 % liegen muß. Für die Oberflächenschicht kann der Vernetzungsgrad gleich Null sein, er kann aber beispielsweise auch zwischen 2 % und 5 % liegen, wobei hier der Vorteil einer verbesserten Beständigkeit gegen Scherung vorliegt, ohne die Verschweißbarkeit merklich zu beeinträchtigen.

Die Polymer- und Copolymerzusammensetzungen der mit ungesättigten Alkoxysilanen vernetzten Polyolefine sind an sich bekannt. Ihr Hauptinteresse bei der vorliegenden Erfindung ist es, bei erniedrigten Dicken der Wände und daher geringerem Gewicht, geringeren Herstellungskosten und Kosten der Verlegung zu verbesserter Leistungsfähigkeit bei der Verwendung der Rohre auf der Basis von Polyolefinen zu führen, insbesondere hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit und dem zeitlichen Verhalten. Von diesem Standpunkt aus betrachtet konnte insbesondere über Versuche zum plastischen Fließen unter Druck nachgewiesen werden, daß die Beständigkeit der erfindungsgemäßen Rohre für entsprechende Belastungen zu Beginn der Verwendung viel länger anhält als bei den herkömmlichen Rohren, was für die Anwendungen zur Verlegung von Kanälen herausragend

günstig ist. Andere Eigenschaften sind ebenfalls verbessert, wie die Beständigkeit gegen Abnutzung bzw. Abrieb und die Beständigkeit gegen chemisch aggressive Substanzen; hier ist es von dem Zeitpunkt an, daß die Oberflächenschicht ihre Funktion beim Verschweißen der äußeren Enden während des Zusammensetzens der Rohre erfüllt hat, von geringer Wichtigkeit, daß die Oberflächenschicht, die eventuell entlang der Rohre zugänglich bleibt, relativ brüchig ist.

Die bei den Zusammensetzungen zu verwendenden Bestandteile, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rohre und eventuell ihrer Muffen zum Zusammensetzen dienen, sind an sich herkömmlich, ebenso wie die Kriterien zu ihrer Auswahl und zur Einstellung ihrer Anteile. So ist es beispielsweise gemäß der Erfindung oft wünschenswert, als thermoplastisches Grundpolymer Polyethylen oder Polypropylen, wobei Polyethylen bevorzugt ist oder die Copolymere von Ethylen oder Propylen mit geeigneten Monomeren wie Propylen (für Ethylen), Ethylenchlorid oder Vinylacetat, zu verwenden.

Die in der Zusammensetzung, aus der die Innenschicht der röhrenförmigen Elemente besteht, verwendeten Mittel zum Pfropfen und zur Vernetzung können vorteilhaft ausgewählt werden unter Silanen, die einerseits eine ethylenische Doppelbindung für das Pfropfen und andererseits mindestens eine und vorzugsweise mindestens zwei Gruppen enthalten, mit denen durch Hydrolyse Kondensationsreaktionen durchgeführt werden können, was insbesondere der Fall ist für Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie den Methoxy- und Ethoxyresten. Ein bevorzugtes Beispiel eines solchen Silans ist Vinyltrimethoxysilan. Darüberhinaus können die Zusammensetzungen herkömmliche Zusatzbestandteile enthalten, darunter insbesondere Radikalpolymerisationsinitiatoren und Katalysatoren zur Hydrolyse der Alkoxysilane.

Im folgenden werden im größeren Detail besondere Ausführungsarten der Erfindung beschrieben, die deren Haupt Eigenschaften und Vorteile besser verständlich machen, wobei selbstverständlich ist, daß diese Ausführungsformen als Beispiele genannt und in keiner Weise einschränkend sind. Die Erfindung wird über die Figuren 1 und 2 der beigefügten Zeichnungen verdeutlicht, die schematisch im Teilausschnitt zeigen:

- In Fig. 1 die aneinandergesetzten äußeren Enden zweier Rohre mit einer entsprechenden Muffe zum Zusammensetzen;
- in Fig. 2 die äußeren Enden zweier untereinander zusammengesetzter Rohre.

In Fig. 1 sind die beiden Rohren mit den Ziffern 1 und 2 bezeichnet, während die Muffe zum Zusammensetzen mit Ziffer 3 bezeichnet ist. Es ist dargestellt, daß die Rohre 1 und 2 jedes aus einer Wand röhrenförmiger zylindrischer Form bestehen, die zwei coaxiale Schichten aus Kunststoffmaterial enthält: eine Innenschicht 4 an der Innenseite und eine Außenschicht 5 an der Außenseite. Zusätzlich ist die Muffe 3 so dimensioniert, daß sie die äußeren Enden der beiden Rohre ohne merkliches Spiel umgibt, und ihre Wand enthält ebenfalls zwei koaxiale zylindrische Schichten, aber die Innenschicht 6 ist an der Außenseite angeordnet und die Oberflächenschicht 7 an der Innenseite. Die Muffe 3 enthält darüberhinaus Mittel zum Verschweißen, die aus einem mit der Ziffer 8 schematisch dargestellten elektrischen Widerstand bestehen, der in der Masse der Muffe ungefähr an der Grenzfläche zwischen zwei Schichten enthalten ist.

Es ist leicht verständlich, daß das Verschweißen auch durch Erwärmen der Muffe von außen, wie später beschrieben, durchgeführt werden kann.

In der besonderen, hier betrachteten Ausführungsart wird angenommen, daß die erfindungsgemäßen Rohre durch Strangpressen hergestellt sind, während die Muffen entweder durch Strangpressen oder durch Spritzen hergestellt sein können, ohne daß ihre Eigenschaften dadurch beeinträchtigt werden. Aber in allen Fällen wird das röhrenförmige Element, Rohr oder Muffe, ausgehend von geeigneten Zusammensetzungen und mit den gewünschten Abmessungen hergestellt, wobei die beiden Schichten miteinander in innigem Kontakt stehen, bevor die Vernetzung der für die Innenschicht verwendeten vernetzbaren Zusammensetzung eingeleitet wird. So wird ihre endgültige Befestigung aneinander gewährleistet.

Als Beispiel werden zwei verschiedene Zusammensetzungen auf der Basis von Polyethylen hergestellt, die auf eine Strangpresse mit zwei konzentrischen Düsen bei einer Temperatur in der Größenordnung von 150 °C bis 250 °C aufgegeben werden. Die erste Zusammensetzung, mit der die äußere Düse beschickt wird, besteht aus Polyethylen einer Dichte von 0,956 und einem Fließindex von 0,1 bei 190 °C und 2,16 Bar. Die zweite Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung aus vernetzbarem Polyethylen, die mit dem Polyethylen Vinyltrimethoxysilan in einem Anteil von 1 bis 2 Masse-% in bezug auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung und Dicumylperoxid in einem Anteil von 0,05 bis 0,2 Masse-% und Dibutylzinn-Dilaurat in einem Anteil in der Größenordnung von 0,05 Masse-% enthält. Dieses pfropfbare und vernetzbare Polyethylen besitzt eine Dichte von 0,948 und einen Fließindex von 0,2 bei 190 °C und 2,16 Bar. Die Erwärmung im Mischer der Strangpresse führt zum Pfropfen

des Vinylsilans auf die Polyethylenkette durch Öffnung der ethylenischen Doppelbindungen, die durch das organische Peroxid begünstigt wird.

Das röhrenförmige Element mit zwei coaxialen Schichten, das am Ausgang der Strangpresse erhalten ist, wird in Rohrabschnitte der gewünschten Länge geschnitten, und diese Rohre werden einige Tage der Feuchtigkeit der Umgebungsluft ausgesetzt. Dies führt zur Vernetzung der Zusammensetzung, aus der die Innenschicht besteht, durch Hydrolyse der gepfropften Trimethoxysilangruppen und Kondensation der Silanole, wobei diese Reaktion durch das in der Zusammensetzung vorliegende Zinnsalz katalysiert wird. Im endgültigen Rohr wird nur diese Innenschicht, die jedoch den Hauptteil der Dicke der Wände ausmacht, vernetzt, während die äußere Oberflächenschicht in der thermoplastischen Form verbleibt.

Im Querschnitt liegen die folgenden Abmessungen vor:

Äußerer Durchmesser des Rohres: 32,1 mm

Gesamtdicke der Wand: 3,1 - 3,2 mm

Dicke der Außenschicht: Mittelwert: 0,4 mm.

Darüberhinaus schneidet man mit Hinblick auf Versuche hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit senkrecht zur Achse Abschnitte einer Länge von ungefähr 20 cm aus dem am Ausgang der Strangpresse erhaltenen röhrenförmigen Element ab und unterzieht diese während 8 Stunden bei 80 °C einer Hydrolyse in Wasser, um die Vernetzung zu gewährleisten. Nach dem Trocknen setzt man diese zu je zweien mit Hilfe von herkömmlichen wärmeverschweißbaren Muffen von der Art aneinander zusammen, wie sie im Handel unter dem Namen "Innogaz" erhältlich sind.

Die so erhaltenen Proben werden in einem Behälter bei 80 °C einem solchen hydrostatischen Druck ausgesetzt, daß die Belastung $\bar{\sigma}$ 4 MPa beträgt, wenn diese Belastung über die folgende Formel berechnet wird: $\bar{\sigma} = P (D - e)/2e$, worin D der äußere Durchmesser des Rohres, e die Gesamtdicke der Wand und P der Innendruck im Rohr sind. Dieser Druck ist hier gleich 0,85 MPa, also 8,5 Bar.

Die Belastung wird über 8800 Stunden bei 4 ähnlichen Proben aufrechterhalten, ohne daß der geringste Defekt festgestellt werden kann.

Nach einer Unterbrechung von 24 Stunden bei 20 °C werden die gleichen Proben bei einem Druck von 20 Bar über 168 Stunden gehalten. Es wird keinerlei Bersten festgestellt.

In Abwandlung des vorhergehenden Beispiels können das Propfen und die Vernetzung des Vinylmethoxysilans in zwei verschiedenen Schritten, der eine vor, der andere nach dem Strangpressen, durchgeführt werden. In diesem Fall geht man von einem vorher durch Erwärmen, Strangpressen und Granulieren eines das Polyethylen, das Vinyltrimethoxysilan und den organischen Peroxidinitiator enthaltenden Gemisches gepfropften Polyethylen aus, dem man bei der Beschickung der Strangpresse ein Vorgemisch zugibt, das den Katalysator für die Kondensation durch Hydrolyse enthält. Die Zusammensetzung besitzt einen Fließindex von 0,5 bei 5 Bar und 190 °C.

Der Anteil des ungesättigten, hydrolysierbaren Silans kann stark variiert werden, beispielsweise zwischen 0,5 und 5 Masse-% in bezug auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung.

Gemäß einer anderen Abwandlung beträgt die Gesamtdicke der Rohrwand zwischen 10 und 15 mm für Rohre eines Außendurchmessers von 150 mm. Die Dicke der wärmeverschweißbaren Oberflächenschicht kann beispielsweise zwischen 0,1 und 2 mm, und allgemeiner zwischen 0,05 und 5 mm variieren.

Insgesamt erlaubt die Erfindung im Vergleich mit den herkömmlichen Polyethylenrohren eine sehr beträchtliche Erhöhung der Beständigkeit unter Druck über die Zeit ohne plastisches Fließen, eine beträchtliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in der Wärme, die Unterdrückung der Risiken der Rißbildung, die Erhöhung der Beständigkeit gegen chemische Stoffe und die Verbesserung der Beständigkeit gegen Abrieb bzw. Abnutzung. Alle diese Verbesserungen können darüberhinaus ohne Risiken zu einer Verminderung der Dicke der Rohre in der Größenordnung um 50 % in bezug auf die zur Zeit ausschließlich aus thermoplastischen Materialien hergestellten ausgenutzt werden, was beträchtlichen technischen und wirtschaftlichen Fortschritt bedeutet, verbunden insbesondere mit einer beträchtlichen Verminderung der Materialkosten, der Erhöhung der Herstellungsgeschwindigkeit, und einer merklichen Erhöhung der Transportkapazität der Harze aufgrund der Vergrößerung des zentralen Loches der Rohre.

Diese Rohre können jedoch ohne Schwierigkeiten durch Wärmeverschweißen in Höhe der äußeren Oberflächenschicht über die herkömmliche Technik zusammengesetzt werden. Zu diesem Zweck können zur Zeit im Handel erhältliche Muffen, wie schon erwähnt, verwendet werden. Es können aber auch die ebenfalls über das Verfahren der Erfindung hergestellten Muffen bevorzugt werden, wie in Fig. 1 dargestellt.

Solche Muffen weisen auf der Außenfläche eine Schicht aus vernetztem Polyethylen 6 auf, und sie besitzen daher die gleichen Vorteile der mechanischen, chemischen und Wärmebeständigkeit wie die Rohre. Darüberhinaus zieht sie sich, wenn sie erwärmt wird, zusammen, was zu einem für das Verschweißen günstigen Druck auf die Rohre führt. Die wärmeverschweißbare Schicht am Inneren weist eine Dicke von beispielsweise zwischen 1 und 4 mm auf, und der in den Muffen enthaltene Widerstand erlaubt es, diese Schicht auf eine Temperatur in der Größenordnung von 150 bis 200 °C zu erwärmen, um das Verschweißen mit der äußeren Oberfläche der Rohre durchzuführen. Darüberhinaus ist das Polyethylen der Muffe wenigstens in dieser wärmeverschweißbaren Schicht vorzugsweise ein Copolymer mit Vinylacetat in einem Anteil von beispielsweise 30 Masse-% in bezug auf die Masse des Gemisches, so daß seine Haftfähigkeit durch die Wärmeverschweißung verbessert ist.

Schließlich ist in Fig. 1 zu sehen, daß die Innenschicht der Muffe im Mittelteil der Muffe in einen Innenkranz 9 verlängert ist. Während des Zusammensetzens der beiden Rohre aneinander schiebt sich dieser Kranz tatsächlich zwischen die äußeren Enden der Wände der Rohre.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsart können die erfindungsgemäßen Rohre 11 und 12 zusammengesetzt werden, ohne daß es nötig ist, Spezialmuffen zu verwenden. Diese Rohre werden ausgehend von den gleichen Zusammensetzungen wie oben, aber durch Coextrusion dreier coaxialer Schichten hergestellt. Die Zentralschicht stellt die Innenschicht 14 aus einem Material auf der Basis von vernetztem Polyolefin dar. Die Außenschicht 15 und die Innenschicht

17 sind die beiden Oberflächenschichten aus Polyolefinharz, das im thermoplastischen Zustand verbleibt, und daher wärmeverschweißbar. Bei industrieller Herstellung werden die am Ausgang der Strangpresse abgeschnittenen Rohre durch einen Tunnelofen geschickt, wo sie bei 100 °C einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt werden, worin sie für ungefähr zwei Stunden verbleiben. Die so gewährleistete Vernetzung beeinflusst nur die Innenschicht der Rohre zum Umschließen des mit dem Silan gepfropften Polyolefins.

Zur Durchführung des Zusammensetzens der beiden Rohre 11 und 12 wird zunächst ein Trichter 13 gebildet, indem das äußere Ende des Rohres 11 auf die Erweichungstemperatur erwärmt wird, während ein Dorn mit einem Durchmesser eingeführt wird, der ungefähr gleich dem Außendurchmesser des Rohres 12 ist. Man läßt den Trichter auf Umgebungstemperatur abkühlen und um den Dorn herum härten, bevor dieser zurückgezogen wird. Anschließend schiebt man das entsprechende äußere Ende des Rohres 12 in den Trichter 13 und erwärmt diesen von außen auf die geeignete Temperatur, um das Wärmevereschweißen der inneren Oberflächenschicht des Rohres 11 mit der äußeren Oberflächenschicht des Rohres 12 zu gewährleisten. Die anschließende Abkühlung des Trichters bewirkt ein Zusammenziehen des Trichters aufgrund der Art des vernetzten Polyolefinharzes, aus dem die Innenschicht besteht, was die Haftwirkung zwischen den beiden thermoplastischen zusammengeschweißten Schichten erhöht.

Ansprüche

1. Rohre zur Herstellung von Rohrleitungen hoher Länge durch Zusammensetzen aneinander, die eine Wand aufweisen, die aus mindestens zwei innig verbundenen Schichten gebildet ist, die mindestens eine Innenschicht (4) aus einem ersten, ein Polyolefinharz enthaltenden Material und mindestens eine Oberflächenschicht (5) aus einem zweiten thermoplastischen Material umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Material im wesentlichen ein vernetztes Polyolefinharz und das zweite Material im wesentlichen ein Polyolefinharz in thermoplastischer und wärmeverschweißbarer Form ist.
2. Rohre nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Material aus der Vernetzung in feuchter Atmosphäre einer Zusammensetzung auf der Basis eines Polyolefinharzes erhalten ist, das durch Reaktion mit einem Monomer gepfropft ist, das mindestens eine hydrolysierbare Gruppe, wie ein ungesättigtes Alkoxysilan enthält, um Kondensationsreaktion zu ermöglichen.
3. Rohre nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht (5) am Äußeren der Rohre vorliegt und die Innenschicht umgibt.
4. Rohre nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie vor der Vernetzung der Zusammensetzung, aus der die Innenschicht besteht, durch Coextrusion der Innenschicht und der Oberflächenschicht erhalten sind.

5. Rohre nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinharze der Innenschicht (4) und der Oberflächenschicht (5) von der gleichen Art sind und vorzugsweise beide auf der Basis von Polyethylen oder von Ethylencopolymeren sind.
6. Rohre nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zwei Oberflächenschichten (15, 17) an der Innenoberfläche bzw. der Außenoberfläche der röhrenförmigen Innenschicht (14) aufweisen.
7. Röhrenförmige Muffen zum Zusammensetzen aus thermoplastischen Materialien, die eine Wand aufweisen, die aus mindestens zwei innig verbundenen Schichten gebildet ist, die mindestens eine Innenschicht (6) aus einem ersten, im wesentlichen ein Polyolefinharz enthaltenden Material und mindestens eine Oberflächenschicht (7) aus einem zweiten thermoplastischen Material aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Material im wesentlichen ein vernetztes Polyolefinharz ist und daß das zweite Material im wesentlichen ein Polyolefinharz in thermoplastischer Form enthält, das zur Verschweißung mit einem anderen Polyolefinharz mit Mitteln zum Verschweißen (8) geeignet ist.
8. Muffen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zum Verschweißen aus einem elektrischen Widerstand zum Erwärmen (8) bestehen, der in den Muffen enthalten ist.

9. Muffen nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
sie einen ringförmigen Kranz (9) aufweisen, der die
Oberflächenschicht (7) in einer Mittelzone der Muffe
radial zum Einschieben zwischen die äußeren Enden von
zwei aufeinanderfolgenden, zum Zusammensetzen mit die-
ser Muffe aneinander angeordneten Rohren verlängert.
10. Verfahren zur Herstellung von Rohren für Rohrleitungen
großer Länge nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder
von Muffen nach einem der Ansprüche 7 - 9 zum Zusam-
mensetzen der Rohre,
dadurch gekennzeichnet, daß
es die Herstellung einer Zusammensetzung auf der Basis
von thermoplastischem Polyolefin zur Bildung der Ober-
flächenschicht und die Herstellung einer Zusammenset-
zung auf der Basis von Polyolefin und ungesättigtem
Alkoxysilan für die Innenschicht, die Formung dieser
Zusammensetzungen durch Coextrusion zum Erhalt eines
röhrenförmigen Elementes, bei dem sie zwei coaxiale
Schichten bilden, die die Wand dieses Elementes bil-
den, und das Einwirkenlassen einer feuchten Atmosphäre
auf dieses Element zur Einleitung der Vernetzung der
Zusammensetzung, aus der die Innenschicht besteht, um-
faßt.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Alkoxysilan Vinyltrimethoxysilan ist.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Polyolefin in der verschweißbaren Schicht ein Co-
polymer von Ethylen und Vinylacetat ist.

EP 0 337 037

FIG. 1

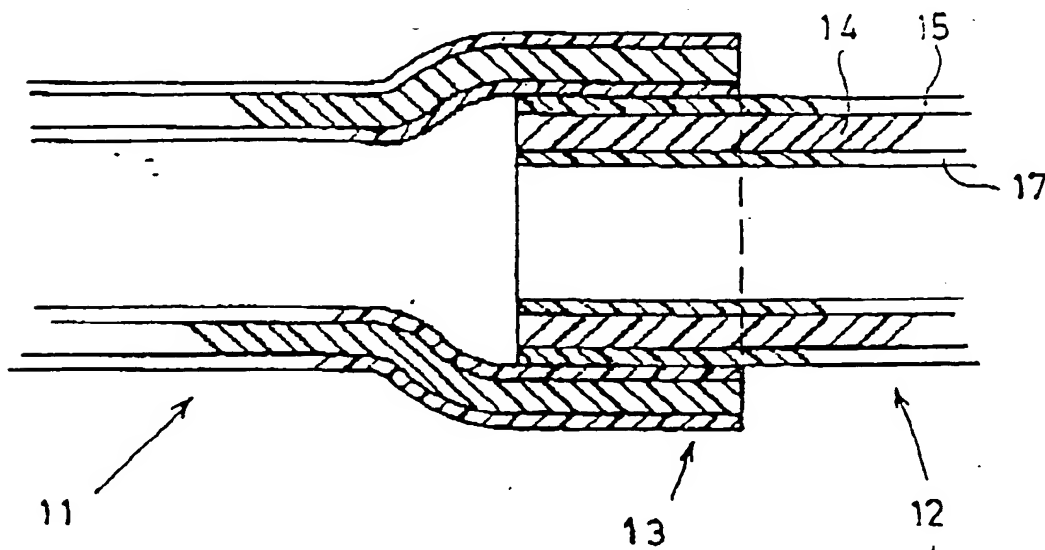
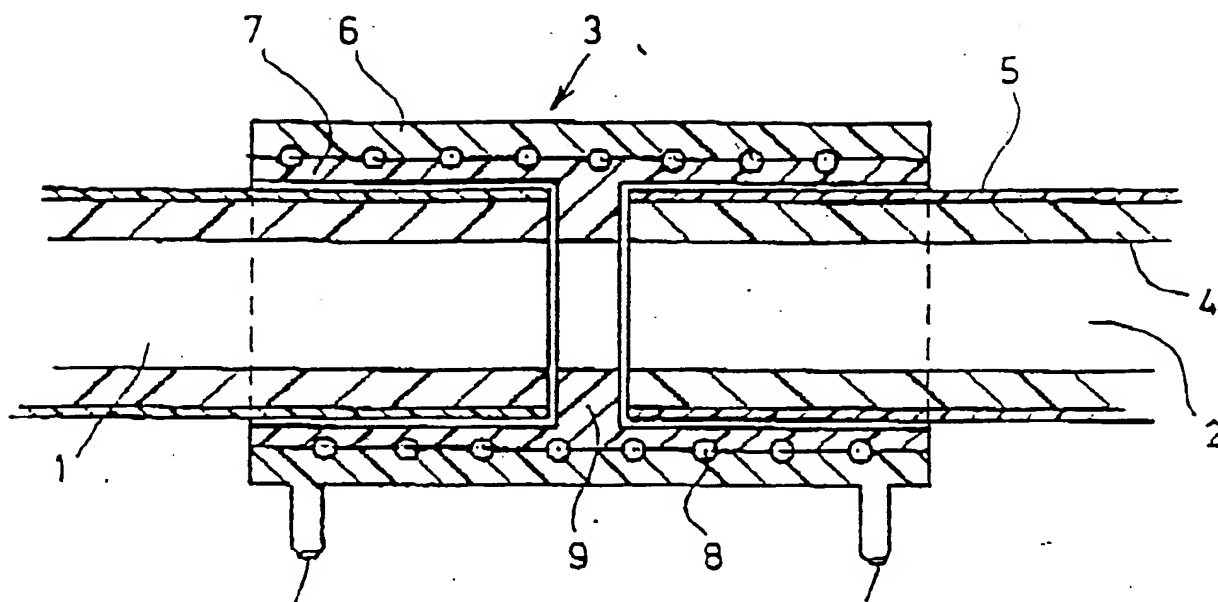


FIG. 2